

Electronic structure of planar and twisted olefin radical cations

著者	Takahashi Ohgi, Takahashi Ogi
内容記述	Thesis (Ph.D. in Science)--University of Tsukuba, (A), no. 984, 1992.3.25
発行年	1992
URL	http://hdl.handle.net/2241/5219

氏 名(本 籍)	高橋 央 宣 (東京 都)
学 位 の 種 類	博 士 (理 学)
学 位 記 番 号	博 甲 第 984 号
学位授与年月日	平成 4 年 3 月 25 日
学位授与の要件	学位規則第 5 条第 1 項該当
審 査 研 究 科	化 学 研 究 科
学 位 論 文 題 目	Electronic Structure of Planar and Twisted Olefin Radical Cations (平面型およびねじれ型オレフィンカチオンラジカルの電子状態)
主 査	筑波大学教授 理学博士 菊 池 修
副 査	筑波大学教授 理学博士 安 藤 亘
副 査	筑波大学教授 理学博士 池 田 龍 一
副 査	筑波大学教授 理学博士 徳 丸 克 己

論 文 の 要 旨

有機カチオンラジカルの化学は現代化学における重要な一分野となっており、その電子状態理論はカチオンラジカルの物理的・化学的性質を解明するために重要である。このうちオレフィンカチオンラジカルでは二重結合性が弱まり、中性分子では起こり得ないねじれ構造をとる可能性がある。また、二重結合の周りで回転し、90°ねじれ構造を経て異性化反応が容易になる。この意味においてオレフィンカチオンラジカルのねじれ構造は特に興味深い研究課題である。本論文ではab initio分子軌道法により種々のオレフィンカチオンラジカルの平面構造と、特に90°ねじれ構造の電子状態を解析し、オレフィンカチオンラジカルの90°ねじれ構造付近のエネルギー曲面を初めて明らかにした。

第2章では最も基本的なオレフィンであるエチレンのカチオンラジカル ($C_2H_4^+$) の90°ねじれ構造に焦点をあてた。 D_{2d} 対称のねじれ $C_2H_4^+$ は縮重二重項状態をとるが、ラジカルの計算に広く用いられているUHF法やROHF法をこのような縮重二重項状態に適用すると、計算結果が本来任意であるべき縮重SOMOの選び方に大きく依存する欠点があり、90°ねじれ構造付近のポテンシャル曲面を正しく描くことができなかった。著者はエチレンジカチオンのSCF分子軌道を用いて2配置参照1電子励起CI計算を行なうことにより、この欠点が解消され、UHFやROHF波動関数より正確な波動関数が得られることを示し、90°ねじれ $C_2H_4^+$ の構造変化に対するポテンシャルエネルギー曲面を初めて明らかにした。これにより、 D_{2d} から C_{2v} への構造変化によるエネルギー低下は極めて小さいこと、正電荷とスピンは異なる CH_2 フラグメントに分離、局在化すること、この分離は90°ねじれ付近のごく狭い範囲で起こることを見いだした。

第3章では、エチレンのすべてのメチル誘導体のカチオンラジカルについてのUHF/3-21G計算をまとめた。置換基を対称的にもつ誘導体では回転障壁が無置換体の場合とほぼ等しいが、非対称にもつ誘導体では減少していること、その理由は90°ねじれ型構造の安定性によって理解できることを示した。

第4章では、シリル置換エチレンのカチオンラジカルの結果をまとめている。シリル置換エチレンのカチオンラジカルは、ねじれ構造をとることが実験結果より推定されているが、本研究でそのことが確かめられるとともに、ねじれ構造をとる理由がC-Si結合の超共役であることを明らかにした。

第5章では、フルベンカチオンラジカルの結果をまとめている。このカチオンラジカルでは、スピント正電荷は5員環内に分布し、環外二重結合は弱まっていない。それにもかかわらず、アミノ置換体の回転障壁が極端に小さくなる実験事実に満足な解釈を与えた。

審 査 の 要 旨

オレフィンカチオンラジカルの90°ねじれ構造は、二重結合周りの回転異性化反応と関連して注目を浴びつつあるが、最も基本的なエチレンカチオンラジカルについても、その90°ねじれ構造付近のエネルギー曲面は不明であった。縮重状態を理論的に正しく扱う困難さがこの理由の一つであったが、著者はジカチオンのSCF軌道を基に2配置CI計算を用いることによりこの問題を解決できることを見だし、エチレンカチオンラジカルの90°ねじれ構造付近のポテンシャルエネルギー曲面を初めて正しく描いた。これに基づき、90°ねじれオレフィンカチオンラジカルがD₂d構造からC_{2v}構造へ変形する際のエネルギー変化を明らかにし、異性化反応の解析に極めて有用な結果を提供している。更にエチレンカチオンラジカルのメチル置換体、シリル置換体、フルベンカチオンラジカル等について平面型および90°ねじれ型構造を調べることにより、オレフィンカチオンラジカルの電子構造と回転障壁にみられるいくつかの一般的性質を明らかにした。これらの研究成果はカチオンラジカルの化学に理論化学の面から貢献するところが大きく、高く評価できる。

よって、著者は博士（理学）の学位を受けるに十分な資格を有するものと認める。